

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282312  
(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.CI. H01F 1/08  
C22C 33/02  
H01F 1/053

(21)Application number : 2002-081495 (71)Applicant : INTER METALLICS KK  
(22)Date of filing : 22.03.2002 (72)Inventor : SAGAWA MASATO

## (54) R-Fe-(B,C) SINTERED MAGNET IMPROVED IN MAGNETIZABILITY AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an R-Fe-(B,C) sintered magnet improved in magnetizability by adding inexpensive additives other than expensive Dy metal or Tb metal, and its to provide manufacturing method.

SOLUTION: A granular grain boundary phase is formed at a main phase crystal grain boundary, composed mainly of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B crystals or a grain boundary triple point, the grain boundary phase contains the fluorides of rare earth elements, and the R-Fe-(B,C) sintered magnet (wherein, R denotes rare earth elements, 50% or above of R is Nd and/or Pr) contains 3 to 20 wt.% fluorides of the rare earth elements.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int. Cl.

H01F 1/08

C22C 33/02

H01F 1/053

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H01F 1/08

B 4K018

C22C 33/02

J 5E040

H01F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全11頁)

(21) 出願番号

特願2002-81495 (P 2002-81495)

(22) 出願日

平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 591044544

インターメタリックス株式会社

京都府京都市西京区松室追上町22番地の1

エリーパート2 401号

(72) 発明者 佐川 真人

京都府京都市西京区松室追上町22番地の1

エリーパート2 401号 インターメタ  
リックス株式会社内

(74) 代理人 100080816

弁理士 加藤 朝道

F ターム(参考) 4K018 AA27 AB10 AC01 CA04 DA13

KA45

5E040 AA04 BD01 CA01 NN01

(54) 【発明の名称】着磁性が改善されたR-Fe-(B, C)系焼結磁石およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】着磁性が改善されたR-Fe-(B, C)系焼結磁石及びその製造方法を提供する。高価なDy金属やTb金属よりも低価格の添加物によって、着磁性が改善されたR-Fe-(B, C)系焼結磁石及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶から主として構成される主相の結晶粒界または粒界三重点に粒状の粒界相が形成され、前記粒界相が希土類元素のフッ化物を含み、前記希土類元素のフッ化物の焼結磁石全体に対する含有量が3重量%から20重量%の範囲にあるR-Fe-(B, C)系焼結磁石（但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び/又はPrとする）。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 R-Fe-(B, C) 系焼結磁石（但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び／又はPrとする）であつて、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶から主として構成される主相の結晶粒界または粒界三重点に粒状の粒界相が形成され、前記粒界相が希土類元素のフッ素化合物を含み、前記希土類元素のフッ素化合物の焼結磁石全体に対する含有量が3重量%から20重量%の範囲にあることを特徴とする着磁性が改善されたR-Fe-(B, C) 系焼結磁石。

【請求項 2】 希土類元素のフッ素化合物の中の希土類元素の含有量に関して、Nd及び／又はPrの量が、他の希土類元素を合わせた量よりも多いことを特徴とする請求項1に記載のR-Fe-(B, C) 系焼結磁石。

【請求項 3】 前記主相中にDy及び／又はTbが含まれ、該主相中に、Dy及び／又はTbの濃度が、該主相全体におけるDy及び／又はTbの濃度の平均値より低い領域が、形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のR-Fe-(B, C) 系焼結磁石。

【請求項 4】 全希土類元素量に対するDy及び／又はTbの量の割合に関して、前記粒界相中よりも、前記主相中ににおけるDy及び／又はTbの濃度が高い領域の方が、この割合が高いことを特徴とする請求項1～3のいずれか一に記載のR-Fe-(B, C) 系焼結磁石。

【請求項 5】 少なくとも、R-Fe-(B, C) 系焼結磁石用合金粉末と、希土類元素のフッ素化合物粉末とを混合し、この混合粉末を磁場配向、圧粉成形して焼結すること、但し、前記混合粉末の中に3～20重量%の希土類元素のフッ素化合物が含まれていることを特徴とするR-Fe-(B, C) 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 6】 希土類元素のフッ素化合物粉末の中の希土類元素が主としてDy及び／又はTbであることを特徴とする請求項5に記載のR-Fe-(B, C) 系焼結磁石の製造方法。

【請求項 7】 R-Fe-(B, C) 系焼結磁石（但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び／又はPrとする）であつて、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶から主として構成される主相と、希土類元素のフッ素化合物を含む粒界相とを含んで構成され、前記主相中にDy及び／又はTbが含まれ、該主相中に、Dy及び／又はTbの濃度が、該主相全体におけるDy及び／又はTbの濃度の平均値より低い領域が、形成されていることを特徴とするR-Fe-(B, C) 系焼結磁石。

【請求項 8】 R-Fe-(B, C) 系焼結磁石（但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び／又はPrとする）であつて、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶から主として構成される主相と、希土類元素のフッ素化合物を含む粒界相とを含んで構成され、全希土類元素量に対するDy及び／又はTbの量の割合に関して、前記粒界相中よりも、前記主相中におけるDy及び／又はTbの濃度が高い領域の方が、この割合が高いことを特徴とするR-Fe-(B, C) 系焼結磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、R-Fe-(B, C) 系焼結磁石及びその製造方法に関し、中でも、特性が改善されたR-Fe-(B, C) 系焼結磁石及びその製造方法、特に着磁性が改善されたR-Fe-(B, C) 系焼結磁石及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 R-Fe-(B, C) 系焼結磁石は、1982年に最初の特許が出願され、それ以来磁気特性の面でも、生産量の面でも、大きく発展した。R-Fe-(B, C) 系焼結磁石の磁気特性の面での発展は、組成や製法の改善による。

10 R-Fe-(B, C) 系焼結磁石が誕生したころは、(BH)<sub>max</sub>の記録は36MGoe程度であったが、今では50MGoe以上の(BH)<sub>max</sub>を持つ磁石が作られるようになった。保磁力 (iHc) もDyの添加により改善され、30kOe以上の高保磁力磁石の生産が可能になった。このような高特性磁石の出現はエレクトロニクス製品を中心に多くの新しい応用製品の出現をうながした。R-Fe-(B, C) 系焼結磁石の生産量の面での発展は、このような新しい応用製品の出現と成功によるものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述したR-Fe-(B, C) 系焼結磁石の発展過程において、この磁石が当初持っていた熱減磁の問題や低い耐食性の問題など多くの問題点が改善されたり、解決されていった。R-Fe-(B, C) 系焼結磁石について未解決の重要な課題の一つは、着磁性の改善である。

20 【0004】 最近ロータ内部に永久磁石を埋め込んだ埋込型磁石同期モータが、高効率で可変速範囲の広いモータとして、コンプレッサ、スピンドル、電気自動車用モータなどの用途にその範囲を拡大している。この埋込型磁石同期モータを生産するとき、未着磁の永久磁石をロータに埋込んだ後で、ロータ外部から磁界を印加して永久磁石を着磁する方が生産性が良い。永久磁石を先に着磁して、ロータ内に形成されたスリットに埋込むのは作業性が悪く、磁石の割れや欠け不良を起こしやすい。ところが未着磁の磁石をロータに埋込んだ後で、ロータ外部から磁石の着磁を行う方法では、磁石の着磁性が問題になる。モータの中には、磁石をロータ内部に深く取付ける設計、あるいはそれぞれの極に形成された複数のスリットに複数の薄い磁石を取付ける設計が採用されることがよくあるからである。このような設計がモータの最適設計であっても、磁石の着磁性が悪いとモータの生産性の面から採用断念を余儀なくされる。モータの最適設計を実現するためには、磁石の着磁性改善、すなわち磁石を完全に磁化するために必要な着磁磁界の低減は大変重要な課題である。

40 【0005】 磁石埋込型周期モータに限らず、ロータやステータ表面に永久磁石を貼り着けた、表面磁石型のサーボモータやステッピングモータなど永久磁石を使用する従来型モータでも、永久磁石の着磁性は重要である。

これらのモータでは未着磁の永久磁石をロータやステータに取付けた後、きわめて細かい周期で多極着磁することや各極の位置の精度をきわめて高くすることが要求されることが多くなってきている。このようなニーズを満たすためにも、着磁性の改善は大変重要な課題である。

【0006】熱消磁状態の永久磁石に磁界を印加すると、磁界を取去っても一定の残留磁化が残る。印加磁界を大きくしていくと残留磁化は増加し、一定の大きさの磁界以上では残留磁化は飽和し、それ以上印加磁界を大きくしても残留磁化は増加しなくなる。このとき磁石は100%着磁されたといい、あるいは着磁率が100%であるともいう。残留磁化が飽和値以下のとき、残留磁化の飽和値に対する割合を着磁率という。着磁のされやすさを着磁性といい、着磁されやすい材質に改善することをここでは着磁性の改善という。着磁性は磁石の材質によって大きく異なることはもちろんあるが、磁石の形状や寸法にも依存する。磁石の形状や寸法は応用製品の設計によって決められるので、以下に着磁性の改善とは、一定形状、寸法についての、材質の改善による着磁磁界低減を意味するものとする。

【0007】Nd-Fe-B系焼結磁石を100%着磁するには30kOe近い高磁界の印加が必要である。これまで着磁性を改善するには、DyまたはTbの添加が有効であることが知られている。これらの元素の添加は、Nd-Fe-B系焼結磁石の高保磁力化の手段としてよく知られている。即ちこれらの元素をNd-Fe-B系焼結磁石に添加すると、添加量の増大に応じて残留磁束密度が低下し、最大エネルギー積も低下していくが、保磁力が増大し、かつ着磁磁界が低減される。しかし、DyやTb添加による着磁性の改善の程度は実用上不十分で、かつ精錬されたDyやTbが高価な金属であるという問題もある。

【0008】本発明は、着磁性が改善されたR-Fe-(B,C)系焼結磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。別に、本発明は、高価なDy金属やTb金属を使うよりももっと低価格の添加物によって、着磁性が改善されたR-Fe-(B,C)系焼結磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、R-Fe-(B,C)系焼結磁石の着磁性を改良するために、第1の視点において、次の(1)～(8)の手段を提案する。

【0010】(1) R-Fe-(B,C)系焼結磁石(但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び/又はPrとする)であって、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶から主として構成される主相の結晶粒界または粒界三重点に粒状の粒界相が形成され、前記粒界相が希土類元素のフッ素化合物を含み、前記希土類元素のフッ素化合物の焼結磁石全体に対する含有量が3重量%から20重量%の範囲にあることを特徴とする着磁性が改善されたR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0011】(2) 希土類元素のフッ素化合物の中の

希土類元素の含有量に関して、Nd及び/又はPrの量が、他の希土類元素を合わせた量よりも多いことを特徴とする(1)記載のR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0012】(3) 前記主相中にDy及び/又はTbが含まれ、該主相中に、Dy及び/又はTbの濃度が、該主相全体におけるDy及び/又はTbの濃度の平均値より低い領域が、形成されていることを特徴とする(1)又は(2)記載のR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0013】(4) 全希土類元素量に対するDy及び/又はTbの量の割合に関して、前記粒界相中よりも、前記主相中におけるDy及び/又はTbの濃度が高い領域の方が、この割合が高いことを特徴とする(1)～(3)のいずれか一記載のR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0014】(5) 少なくとも、Nd-Fe-B焼結磁石用合金粉末と、希土類元素のフッ素化合物粉末とを混合し、この混合粉末を磁場配向、圧粉成形して焼結すること、但し、前記混合粉末の中に3～20重量%の希土類元素のフッ素化合物が含まれていることを特徴とする着磁性を改良したR-Fe-(B,C)系焼結磁石の製造方法。

【0015】(6) 希土類元素のフッ素化合物粉末の中の希土類元素が主としてDy及び/又はTbであることを特徴とする(5)記載のR-Fe-(B,C)系焼結磁石の製造方法。

【0016】本発明は、他の視点において、下記の手段を提供する。

【0017】(7) R-Fe-(B,C)系焼結磁石(但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び/又はPrとする)であって、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶から主として構成される主相と、希土類元素のフッ素化合物を含む粒界相とを含んで構成され、前記主相中にDy及び/又はTbが含まれ、該主相中に、Dy及び/又はTbの濃度が、該主相全体におけるDy及び/又はTbの濃度の平均値より低い領域が、形成されていることを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0018】(8) R-Fe-(B,C)系焼結磁石(但し、Rは希土類元素であり、Rの50%以上はNd及び/又はPrとする)であって、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶から主として構成される主相と、希土類元素のフッ素化合物を含む粒界相とを含んで構成され、全希土類元素量に対するDy及び/又はTbの量の割合に関して、前記粒界相中よりも、前記主相中におけるDy及び/又はTbの濃度が高い領域の方が、この割合が高いことを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0019】上記の手段(1)において、主相はNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型構造を持つ磁性相である。典型的な磁性相結晶粒の大きさは10～15μm程度である。粒界相は、従来のNd-Fe-(B,C)系焼結磁石においては、Ndリッチ相と呼ばれ、Nd金属を多く含む低融点の合金からなる。本発明のNd-Fe-(B,C)系焼結磁石においては、この粒界相に多量のフッ素化合物が含まれ、このフッ素化合物が主として希土類元素のフッ素化合物であることが特徴である。上記の手段(1)において、粒界相が粒状であるとは、図1の

SEM写真に示すように、粒界相がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型磁性相結晶粒の周囲に飛び飛びの粒子として存在するよう見えることを意味している。

【0020】図1において、粒界相粒子の大きさは、主相結晶粒の大きさと同じ程度かそれ以下である。ここでいう粒界相粒子とは、図1又は図2(A)～図2(C)に示すように普通の(フィールドエミッショングンを持つ特殊なSEMやEPMA装置ではないという意味)SEMやEPMAで見える粒子を意味している。

【0021】本発明において、希土類元素Rとは、Yを含み、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luである。

【0022】本発明において、希土類元素のフッ素化合物とは、RF<sub>n</sub>、好ましくは、RF<sub>3</sub>、その他、RF<sub>2</sub>、RF<sub>2+n</sub>、RF<sub>4</sub>等のフッ化物、ROFのような酸フッ化物、RM<sub>x</sub>F<sub>n</sub>やRM<sub>x</sub>(OF)<sub>n</sub>のように金属元素Mが一部置換されたり、合金化された化合物、その他、本発明の効果を達成することができる希土類元素とフッ素を含む化合物を指す。

【0023】本発明において、希土類元素のフッ素化合物は、焼結前の圧粉体の状態のときは、上述した希土類元素のフッ化物の例の中で、RF<sub>3</sub>のように、酸素や他の金属元素を含まない希土類フッ化物であることが好ましい。最も典型的な化合物はRF<sub>3</sub>である。酸素や水分(結晶水)などの不純物を含まない希土類フッ化物の使用により、焼結時の高密度化が容易に起こるようになり、焼結磁石の高特性化が可能になる。焼結前にRF<sub>3</sub>を使用しても、焼結中に、磁石合金粉末の方に含まれる酸素やNdリッチ相成分と反応して、ROFやRM<sub>x</sub>F<sub>n</sub>、RM<sub>x</sub>(OF)<sub>n</sub>などが形成される。

【0024】本発明において、主相は、基本的に、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶から構成される。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B構造のNdの位置に他のRが、Feの位置に一部CoやNiが、またBの位置に一部Cが置換してもよい。

【0025】(2)に述べたように、焼結後の焼結体に含まれる粒界相中のフッ素化合物は主としてNdかPrまたはその両方のフッ素化合物であることが好ましい。

【0026】(1)において、本発明の粒界相の成分として、フッ素化合物以外に、従来のNd-Fe-(B,C)系焼結磁石中の粒界相の成分として知られるNdリッチ相が含まれていてもよい。Ndリッチ相はNdやPrを多く含み、これらの希土類元素が少量のFeやCoと合金化している。またNdリッチ相には酸素やAl、Cuなどの不純物や微量添加元素が含まれる。

【0027】(3)および(4)の組織の典型的な例を図1、図2(A)～図2(C)のEPMA写真に示す。

【0028】(5)および(6)は、(1)～(4)の組織を持つ着磁性が改善されたNd-Fe-(B,C)系焼結磁石の製造方法である。(5)の製法により着磁性の観点から最も好ましい(4)の組織を持つR-Fe-B焼結磁石が製

10

20

30

40

40

50

造できることは、本発明の大きい特徴である。即ち本発明の方法では、焼結前には、Dy及び/又はTbは主として、フッ素化合物粉末中にあるが、焼結後はこれらは主相中に入ってしまい、そのかわりに主相側からNd及び/又はPrがフッ素化合物側に移ってきて、着磁性の観点から好都合な合金組織が形成される。

【0029】希土類元素のフッ素化合物は、希土類元素金属を得るための精錬工程において、中間生成物として得られるものであって、希土類元素金属よりも安価である。また、希土類元素のフッ素化合物は、希土類元素金属に比べて、化学的にきわめて安定であり、酸化されにくいため、貯蔵管理が容易であり、製造プロセス時の材料の損失をきわめて少なくすることができる。したがって、本発明の着磁性が改善されたR-Fe-B焼結磁石は、原料コスト及び製造コストが低く、安価に製造できるものである。

【0030】ところで、R-Fe-(B,C)系焼結磁石の焼結温度において、熱力学的には、Dy及びTbのフッ素化合物の方がNd及びPrのフッ素化合物よりも生成し易いにもかかわらず、すなわち、Dy等のフッ素化合物の方がNd等のフッ素化合物よりギブツの自由エネルギー変化が大きいにもかかわらず、このような希土類元素同士の置換が生じることは、新たな知見である。

【0031】さらに、本発明において、実施例に示したように、NdF<sub>3</sub>やDyF<sub>3</sub>のような非金属性化合物の粉末を、NdFe(B,C)系合金粉末に対して多量に混合しても、混合粉の圧粉体を焼結することにより、7.4g/cm<sup>3</sup>以上の高密度焼結体が、HIPやホットプレスのような特殊な、生産性の悪い手段を用いないで、得ることができることは重要な発見である。

【0032】(1)～(8)に記載していないが、粒界相中のフッ素化合物として、希土類元素のフッ素化合物以外に、アルカリ土類金属やアルカリ金属などのフッ素化合物が含まれていても良い。そして粒界相の主成分である希土類元素のフッ素化合物と、これら希土類以外の金属のフッ素化合物、さらに上述したNdリッチ相中のNdやPrさらにFeやCoなどの金属および酸素(主として希土類の酸化物を形成している)等の成分が混合したり、化学結合して粒状の粒界相を構成していることもある。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0034】本発明の好ましい実施の形態に係るR-Fe-(B,C)系焼結磁石は、基本的に主相(強磁性相)を形成するための粉末と、基本的に粒界相を形成するための粉末とを含む粉末を混合し、この混合粉末を焼結することにより得ることができる。

【0035】本発明の好ましい実施の形態においては、粒界相がBaF<sub>2</sub>等のアルカリ土類金属のフッ素化合物、及び/又は、LiF等のアルカリ金属のフッ素化合物を含

む。

【0036】本発明の好ましい実施の形態に係るR-Fe-(B,C)系焼結磁石は、パーミアンス係数が2の場合、25kOe以下、さらに好ましくは20kOeで実質的に100%着磁される。

【0037】本発明の好ましい実施の形態に係るR-Fe-(B,C)系焼結磁石は、保磁力(iHc)が15kOe以上、又は20kOe以上或いは30kOe以上、さらには40kOe以上である。

【0038】本発明の好ましい実施の形態に係るR-Fe-(B,C)系焼結磁石においては、希土類元素のフッ素化合物の焼結磁石全体に対する含有量が、着磁性と、その他の磁気特性、例えば、飽和磁化とを両立させる観点から調整される。

【0039】好ましくは、希土類元素のフッ素化合物の焼結磁石全体に対する含有量が、3重量%以上、又は、5重量%以上、7重量%以上、或いは9重量%以上である。

【0040】本発明の好ましい実施の形態においては、粒界相形成用粉末に含まれる希土類元素のフッ素化合物が、Nd及び/又はPrのフッ素化合物を含んでなる。この実施の形態によれば、焼結時、NdFe(B,C)系焼結磁石用合金粉末とフッ素化合物粉末が反応して、高密度焼結体が形成される。この反応時に、磁石用合金粉末中の主相結晶粒の表面が滑らかになり、磁壁が消滅する位置の反磁界が減少して、着磁性が改良されるものと考えられる。

【0041】本発明の好ましい実施の形態においては、前記主相を構成するNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶中のRが、前記粒界相に含まれる前記希土類元素のフッ素化合物を構成する希土類元素によって、少なくとも一部置換されている。

【0042】さらに、本発明の好ましい実施の形態においては、粒界相形成用粉末に含まれる希土類元素のフッ素化合物が、重希土類元素のフッ素化合物、特に、Dy及び/又はTbのフッ素化合物を含んでなる。この実施の形態によれば、焼結時、主相(主相形成用粉末)に含まれるNd及び/又はPrと、粒界相(粒界相形成用粉末)に含まれるDy及び/又はTbとの間で、交換が生じることにより、反磁界が減少して、着磁性が向上されるものと考えられる。Dy及び/又はTbは、主相結晶粒の表面付近において高濃度である。磁壁は主相結晶粒の表面付近で消滅するので、Dy及び/又はTbの偏析は着磁性改良に好都合である。

【0043】本発明の好ましい実施の形態に係るR-Fe-(B,C)系焼結磁石は、本発明の原理の範囲内において、磁石特性を改善するため、下記に例示するような、種々の添加元素ないし添加化合物を許容する。

【0044】<添加元素ないし添加化合物の一例>添加元素を例示すると、Co、Al、Cu、Ga、V、Mo、Zr、Nb等である。また添加化合物を例示すると、BaF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、LiFなどアルカリ土類及びアルカリ金属のフッ素化合物等である。

【0045】本発明の好ましい実施の形態に係るR-Fe-(B,C)系焼結磁石は、フッ素化合物を含まないR-Fe-(B,C)系焼結磁石において許容される不純物元素や化合物に加えて、本発明の原理の範囲内において、不純物として種々の元素ないし種々の化合物を許容する。

【0046】本発明は、下記の態様で実施することができる。

【0047】R-Fe-(B,C)系焼結磁石であって、主相と粒界相とを含んで構成され、前記主相を構成するNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶中のRが、前記粒界相に含まれる前記希土類元素のフッ素化合物を構成する希土類元素と同元素の希土類元素によって置換されてなるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶を含むことを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0048】R-Fe-(B,C)系焼結磁石であって、主相と粒界相とを含んで構成され、前記粒界相に含まれる前記希土類元素のフッ素化合物を構成する希土類元素が、前記主相を構成するNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶中のRと同元素の希土類元素によって、少なくとも一部置換されてなることを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0049】R-Fe-(B,C)系焼結磁石であって、主相と粒界相とを含んで構成され、前記粒界相に、Dy及び/又はTbのフッ素化合物と、Ndのフッ素化合物とが共存していることを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0050】R-Fe-(B,C)系焼結磁石であって、主相と粒界相とを含んで構成され、前記主相に、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶と、NdがDy及び/又はTbによって置換されたNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶が共存していることを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【005.1】R-Fe-(B,C)系焼結磁石であって、主相と粒界相とを含んで構成され、前記主相中にDy及び/又はTbによってNdが置換されたNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶が含まれ、前記主相中において、該主相の中央部よりも周辺部に前記Dy及び/又はTbによってNdが置換されたNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶が多く存在していることを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0052】R-Fe-(B,C)系焼結磁石用合金粉末に、着磁性改善に必要な量、希土類元素のフッ素化合物粉末を混合し、この混合粉末を磁場配向、圧粉成形して焼結してなること、但し、前記混合粉末の中に3~20重量%の希土類元素のフッ素化合物が含まれていることを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0053】焼結時、前記Nd-Fe-B焼結磁石用合金粉末と、前記希土類元素のフッ素化合物粉末との間で、希土類元素の交換が生じていることを特徴とする前記R-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0054】R-Fe-(B,C)系焼結磁石であって、粒界相が希土類元素のフッ素化合物を含み、主相が、前記粒界相に含まれる前記希土類元素のフッ素化合物を構成する希土類と同元素の希土類を含むことを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石。

【0055】少なくとも、R-Fe-(B,C)系焼結磁石の主相を主として構成するための合金粉末に、R-Fe-(B,C)系焼結磁石の粒界相を主として構成するための希土類元素のフッ素化合物粉末を着磁性改善に必要な量混合して混合粉末を作製する工程(但し、前記混合粉末の中に3~20重量%の希土類元素のフッ素化合物が含まれている)と、前記混合粉末を磁場配向、圧粉成形して成形体を形成する工程と、前記成形体を熱処理ないし焼結して前記合金粉末と前記希土類元素のフッ素化合物粉末との間で希土類元素の交換を生じさせる工程と、を含むことを特徴とするR-Fe-(B,C)系焼結磁石の製造方法。

## 【0056】

【実施例】<実施例1>ストリップキャスト法で作製した31.5Nd-1.0B-0.3Al-0.04Cu(重量%)合金を水素解碎とジエットミルにより、粒径 $3.5\mu\text{m}$ (フィッシャーサブシープサイザー(FSSS法)で測定)の微粉末(Nd-Fe-B焼結磁石用合金粉末、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B構造の主相結晶粒とNdリッチ相とから主として成る。)を作製した。この磁石合金粉末と平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ (SEM観察により粒径測定)のNdF<sub>3</sub>粉末を自動乳鉢で混合した。混合粉末中のNdF<sub>3</sub>粉の割合が0、3、5、15重量%の4種類の混合粉を作製した。混合は自動乳鉢を使用し、混合粉に潤滑剤として、ステアリン酸亜鉛を0.03重量%添加し、エチルアルコールを使用して約1時間湿式混合した。その後混合粉末を乾燥した。混合粉末をRIP(Rubber Isostatic Pressing)法により磁界配向・圧縮成形して、真空中、1070から1100°Cで焼結して、一辺約10mmの立方体の焼結体を得た。焼結体の密度は、いずれも、 $7.4\text{g/cm}^3$ 以上であった。焼結体を500~600°Cで1時間真空中で加熱した後、エメリーペーパーで研磨して、9mmx9mmx7.2mm(7.2mmの方向が磁化容易方向)の焼結磁石を作製した。この寸法は動作点のパラメータス係数がほぼ2に当たる。

	DyF <sub>3</sub> 粉末添加量(重量%)				
	0	5	10	15	20
着磁率が100%に達する印加磁界(kOe)	27.5	17.6	15.4	12.1	12.1

【0062】表2からDyF<sub>3</sub>添加により、NdF<sub>3</sub>添加によるよりさらに低磁界で100%着磁されることが分かる。

【0063】B-Hトレーサにより表2の5種類の磁石の永久磁石特性を評価した結果および焼結体の密度を表

10

【0057】上述の9x9x7.2mmに加工した焼結磁石の磁化容易方向にパルス磁界を印加し、パルス磁界を弱い磁界から強い磁界まで一定磁界間隔で大きくしていくと、着磁のされ方を調べた。着磁率は、磁石の磁極面の中央にホール素子を押し当て、その位置の磁極面に垂直な方向の磁界強度を測定し、その飽和値との比とした。ここで飽和値とは4.5Tの磁界を印加したときの値とした。この測定で、着磁率が最初に、ちょうど100%に達するときの印加磁界の大きさを着磁に必要な磁界と定義した。この評価法により着磁性を評価した結果を表1に示す。

## 【0058】

【表1】

	NdF <sub>3</sub> 粉末添加量(重量%)			
	0	5	10	15
着磁率が100%に達する印加磁界(kOe)	27.5	20.9	19.8	18.7

【0059】表1からNdF<sub>3</sub>粉末を添加することにより、着磁性が改良されることが分かる。

【0060】<実施例2>実施例1と同じ磁石合金微粉末に、フッ素化合物粉末として、DyF<sub>3</sub>粉末(平均粒径約 $0.2\mu\text{m}$ )を混合し、DyF<sub>3</sub>粉末の割合を0、5、10、15、20重量%の5種類の混合粉末に対して、実施例1と同じ実験をした。5種類の混合粉末から作製した、9x9x7.2mmの焼結磁石の着磁性を評価した結果を表2に示す。

## 【0061】

【表2】

20

30

【0062】表2からDyF<sub>3</sub>添加により、NdF<sub>3</sub>添加によるよりさらに低磁界で100%着磁されることが分かる。

## 【0064】

【表3】

40

3

に示す。

DyF <sub>3</sub> 粉末添加量 (重量%)	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max(MGOe)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
0	13.2	12	42.1	7.51
5	11.9	17	34.0	7.49
10	10.8	27	28.3	7.44
15	9.3	45	20.7	7.47
20	7.5	50	13.1	7.50

【0065】表3に示すように、DyF<sub>3</sub>の添加量の増加に従ってBrおよび(BH)maxは低下していくが、iHcが増加していく。特にDyF<sub>3</sub>の添加量が10%を超えるとiHcはきわめて大きくなり、15%添加により45kOe、20%添加により50kOeにも達する。このような高保磁力磁石は磁石を200°C付近またはそれ以上の高温で使用する用途や、磁石にきわめて大きい逆磁界がかかって、磁化曲線が第3象限にかかってしまうような用途にも使用でき、過酷な環境

に耐える磁石として重要である。

【0066】<実施例3>実施例1と同じ磁石合金粉末に、フッ素化合物粉末として表1に示す4種類の混合粉末を表1に示す添加量混合して、実施例1と同じ実験をした。この4種類の混合粉から作製した、9x9x7.2mmの焼結磁石の着磁性を評価した結果を表4に示す。

#### 【0067】

【表4】

フッ素化合物粉末組成 (重量%)	フッ素化合物粉末添加量 (重量%)	着磁率が100%に達する磁界 (kOe)
75%DyF <sub>3</sub> -25%NdF <sub>3</sub>	14	13.2
80%DyF <sub>3</sub> -20%BaF <sub>2</sub>	14	12.1
55%DyF <sub>3</sub> -25%NdF <sub>3</sub> - 20%BaF <sub>2</sub>	13.5	13.2
87%DyF <sub>3</sub> -10%NdF <sub>3</sub> -3%LiF	14	13.2

【0068】表4の結果から、異った希土類フッ素化合物粉末の混合粉末や希土類フッ素化合物粉末とアルカリ土類金属のフッ素化合物やアルカリ金属のフッ素化合物との混合粉末を、Nd-Fe-B焼結磁石合金粉末に添加しても、着磁性を大きく改善できることが分る。

希釈から予想される程度であり、高保磁力希土類磁石として多くの応用が期待される。

【0069】パルス磁界印加B-Hトレーサーによる永久磁石特性の評価によって、表4の磁石はどれも30kOe以上の高保磁力を持っていること、BaF<sub>2</sub>やLiF粉末の添加によっても、Brや(BH)maxの低下は非磁性成分の単純

<実施例4>ストリップキャスト法で作製した27.5Nd-3Dy-1Tb-0.98B-3Co-0.26Al-0.05Cu-bal.Fe(重量%)の合金を使用し、実施例1と同じ実験をじた。その結果を表5に示す。

#### 【0071】

【表5】

フッ素化合物粉末組成	フッ素化合物粉末添加量 (重量%)	着磁率が100%に達する 磁界 (kOe)
DyF <sub>3</sub>	5	16.5
DyF <sub>3</sub>	10	15.4

【0072】表5の結果と、後に示す比較例中、表5の実験に使用したものと同じ磁石合金粉末に、フッ素化合物粉末を添加しないで作製した焼結磁石の着磁性評価の結果を比較すると、DyやTbが磁石合金中に含まれている

場合でも、DyF<sub>3</sub>の添加は着磁に必要な磁界を下げるのに効果があることが分かる。

【0073】<実施例5>実施例1および実施例2のNdF<sub>3</sub>およびDyF<sub>3</sub>添加磁石の代表的なサンプルについて、EP

MAによる組織観察と定量分析の結果を説明する。

【0074】図1は、本発明の実施例2に係る、表2中の15%DyF<sub>3</sub>添加磁石のSEM組成像を示す写真である。この写真の倍率は2000倍である。

【0075】図1中、白く見える領域が粒界相である。図1より、粒界相が粒状に形成されていること、及び粒界相粒子の大きさが数μmであることが分かる。

【0076】図2(A)は、本発明の実施例2に係る、表2中の10%DyF<sub>3</sub>添加磁石のSEM組成像を示す写真であり、図2(B)は、図2(A)と同視野のEPMA像であってNdの分布を示す写真であり、図2(C)は、図2(A)と同視野のEPMA像であってDyの分布を示す写真である。

【0077】図2(A)中、白く見える領域が粒界相である。図2(A)と図2(B)を対照すると、図2(B)中でNdが多い領域と、図2(A)で白く見える領域が一致するところから、粒界相にはNdが多く存在していることが分かる。さらに、図2(B)と図2(C)を対照すると、Ndが多い領域(図2(B)参照)は、図2(C)において黒く抜けている。すなわち、粒界相には、Ndが多く存在し、Dyが少なく存在していることが分

かる。

【0078】また、図2(C)より、粒界相粒子の部分だけではなく、粒界相粒子以外の部分、主として、Nd<sub>2</sub>F<sub>14</sub>B結晶から構成される主相粒子の中央部に、黒く抜けているところ、すなわち、Dyが少ない領域が存在していることが分かる。これは、Dyが、最初はDyF<sub>3</sub>粉末として、主相粒子の外側に存在し、焼結中に、Dyが主相粒子外から主相粒子内に拡散してきて、替わりに、Ndが主相粒子内から主相粒子外へ移動していったことを示している。そして、主相粒子内に、Dyが少ない領域があるということは、この領域までDyが拡散していないことを示している。

【0079】さらに、フッ素は、図2(B)中の白く見えるところにのみ存在していることが確認されている。したがって、焼結によって、NdF<sub>3</sub>を含んで構成される粒界相粒子が形成されていることが分かる。

【0080】次に、本発明の実施例1と実施例に係る粒界相粒子のEPMAによる定量分析結果を示す。

【0081】

【表6】

NdF <sub>3</sub> 粉末を15%添加して作製した磁石(表1の4番目)中の粒界相粒子		
	重量%	モル%
Fe	1.634	1.422
Nd	66.561	22.440
Dy	0.109	0.033
F	26.867	68.771
O	2.413	7.334

【0082】

【表7】

DyF <sub>3</sub> 粉末を15%添加して作製した磁石(表2の4番目)中の粒界相粒子		
	重量%	モル%
Fe	1.268	1.054
Nd	68.384	22.009
Dy	2.919	0.834
F	29.361	1.745
O	1.502	4.358

【0083】<比較例>ストリップキャスト法で作製した表8に示す4種類のNd-Fe-B焼結磁石用合金を水素解砕とジェットミルにより粉碎して得た微粉末を、フッ素化合物粉末を添加しないで、磁界配向、RIP成形、焼結により、4種類のNd-Fe-B焼結磁石を作製した。これ

らの焼結磁石について着磁性を評価した結果を表8に示す。

【0084】

【表8】

磁石合金組成(重量%)	着磁率が100%に達する磁界(kOe)
31.5Nd·0.98B·0.25Al·0.03Cu·bal.Fe	27.5
26.5Nd·5Dy·0.98B·0.26Al·0.03Cu·bal.Fe	20.9
27.5Nd·3Dy·0.98B·3Co·0.26Al·0.05Cu·bal.Fe	19.8
22.5Nd·9.3Dy·0.98B·0.27Al·0.03Cu·bal.Fe	17.6

【0085】表8から次のことが明らかである。

(1) DyやTbが含まれていない合金から作製した磁石を着磁するにはきわめて大きい磁界の印加が必要である。

(2) DyやTbが合金中に含まれていると、着磁磁界は低減される。しかしその低減の程度は、上述の実施例で示したように、本発明の方法の方が効果が大きい。

【0086】この比較例と同じ方法で、 $DyF_3$ 等のフッ化物を一切使用せずに、合金粉末のみを焼結して作製したNdDyFeB焼結磁石と、Dyを全く含まない磁石合金粉末に $DyF_3$ を添加して作製した実施例2のNdDyFeB焼結磁石について、磁石中に含まれるDy元素の量（例えば、 $DyF_3$ を10%添加したとき、磁石中に含まれるDy元素の量は7.4重量%である）に対して、100%着磁される磁界をプロットした図を図3に示す。図3から、 $DyF_3$ としてDyを添加する方が、合金中にDyを全部入れておくよりも、着磁性改善効果が大きいことが明らかである。図3には、Dyを含まない場合についても、 $NdF_3$ の添加によっても着磁性が改善されることが示されている。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、着磁性が改善されたR-Fe-(B, C)系焼結磁石及びその製造方法を提供され、さらに、高価なDy金属やTb金属を使うよりももっと低価格の添加物によって、着磁性が改善されたR-Fe-(B, C)系焼結磁石及びその製造方法が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例2に係る、表2中の15% $DyF_3$ 添加磁石のSEM写真である。

【図2】(A)は、本発明の実施例2に係る、表2中の20.10% $DyF_3$ 添加磁石のSEM組成像を示す写真であり、(B)は、(A)と同視野のEPMA像であってNdの分布を示す写真であり、(C)は、(A)と同視野のEPMA像であってDyの分布を示す写真である。

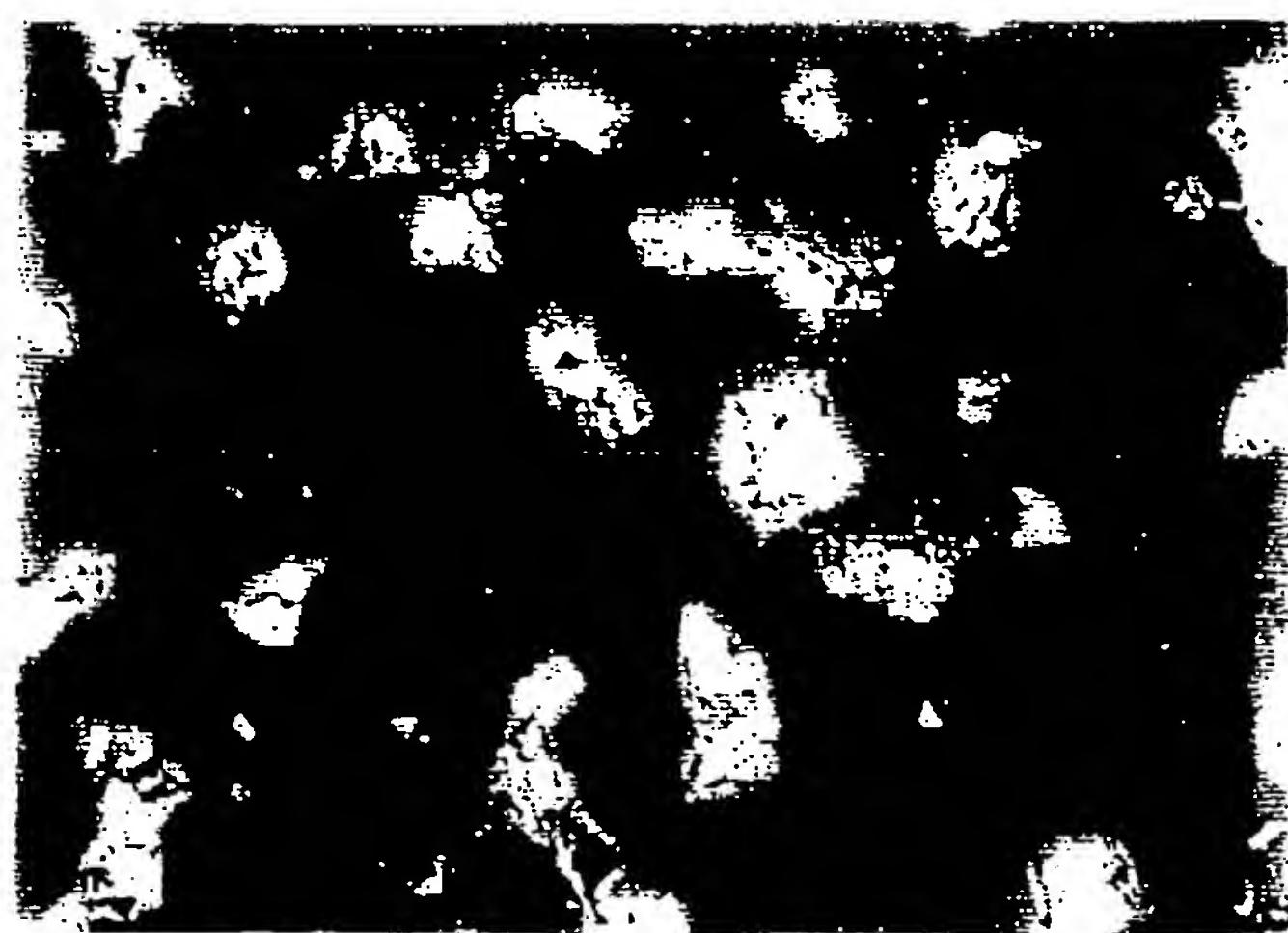
【図3】フッ化物添加のない、従来法で作製したNdDyFeB焼結磁石及び、フッ化物粉末を、Dyを含まないNdFeB焼結磁石用合金粉末に添加して作製したNdDyFeB焼結磁石について、着磁磁界のDy量依存性を説明するためのグラフである。

【図1】

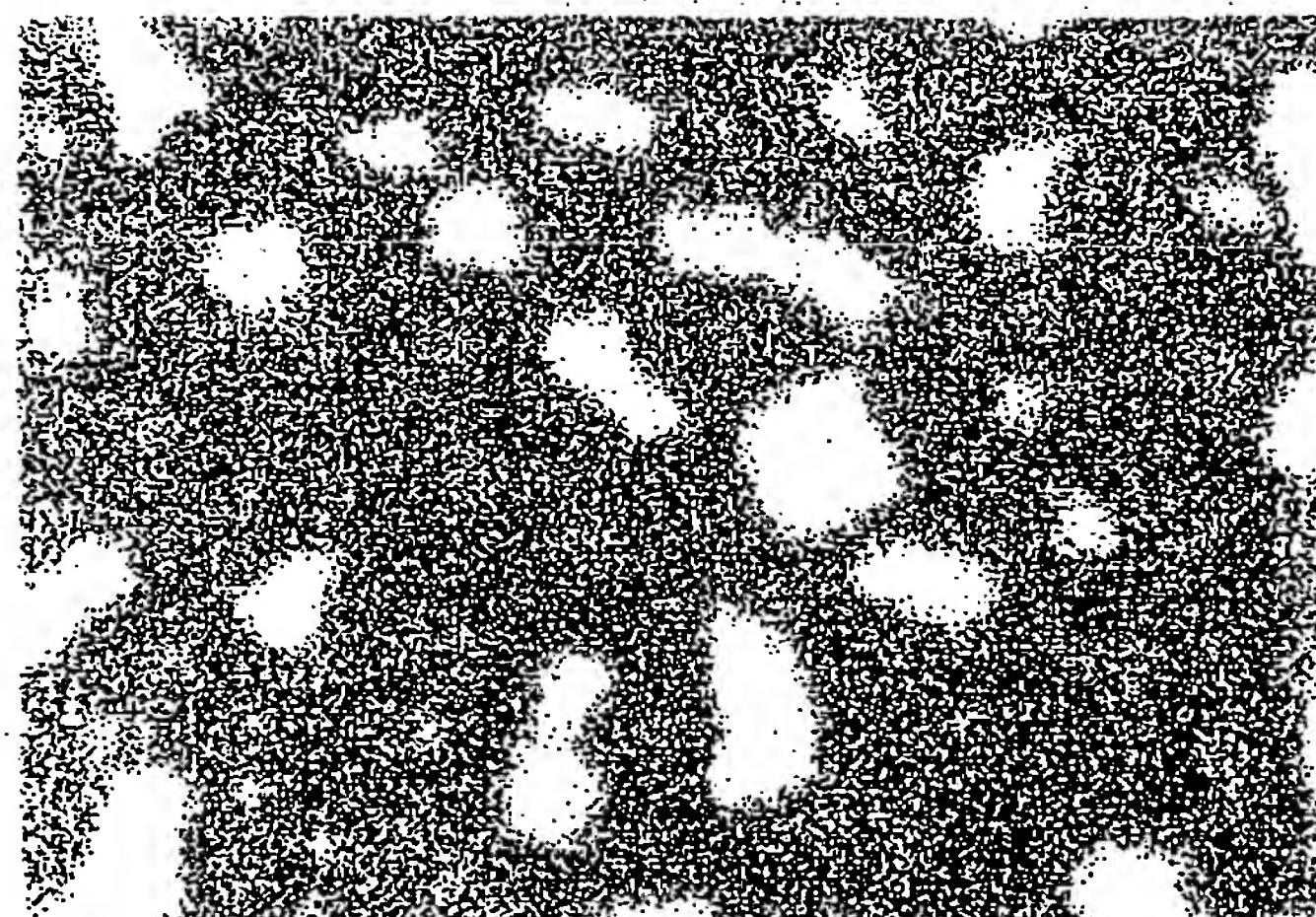


【図2】

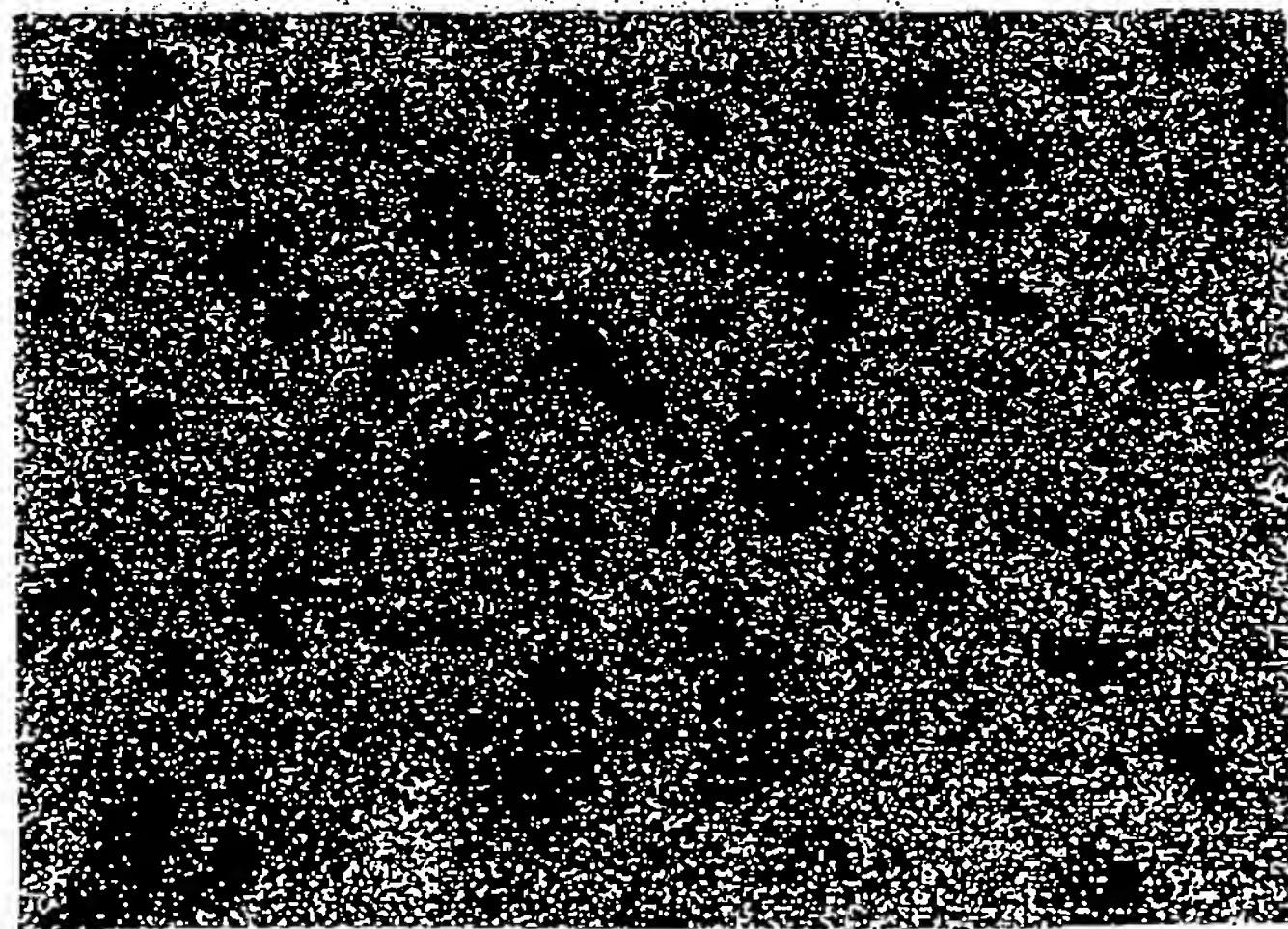
(A)



(B)



(C)



【図3】

## 着磁磁界のDy量依存性

